

552,709

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/089822 A1(51) 国際特許分類⁷: C01B 31/02, B82B 3/00, H05H 1/469893204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6 番地の
3 Miyagi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005012

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 7 日 (07.04.2004)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠山 力三
(HATAKEYAMA, Rikizo) [JP/JP]; 〒9830031 宮城県
仙台市宮城野区小鶴 2-5-32 Miyagi (JP). 平田
孝道 (HIRATA, Takamichi) [JP/JP]; 〒9810967 宮城
県仙台市青葉区山手町 27 番地の 11 の 602 号
Miyagi (JP). 笠間 泰彦 (KASAMA, Yasuhiko) [JP/JP];
〒9818007 宮城県仙台市泉区虹の丘 4 丁目 11 番地
の 12 Miyagi (JP). 表 研次 (OMOTE, Kenji) [JP/JP];
〒9813222 宮城県仙台市泉区住吉台東 5 丁目 13-
18 Miyagi (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

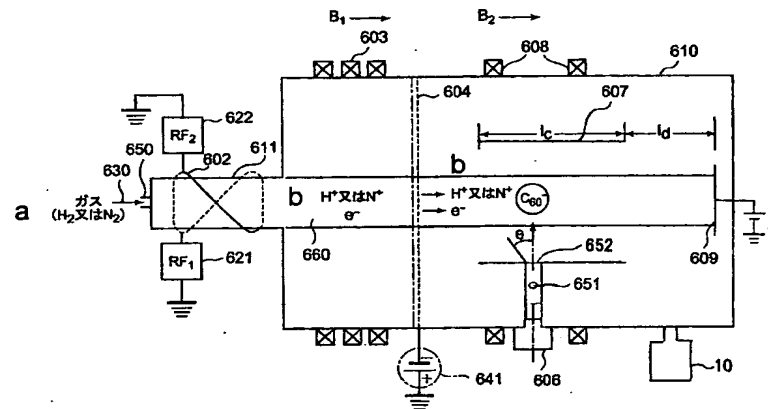
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-103506 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式
会社イデアルスター (IDEAL STAR INC.) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING GAS ATOM CONTAINING FULLERENE, AND GAS ATOM
CONTAINING FULLERENE

(54) 発明の名称: ガス原子内包フラーレンの製造装置及び製造方法並びにガス原子内包フラーレン

a...GAS (H₂ OR N₂) b...H⁺ OR N⁺

(57) Abstract: A method and an apparatus enabling to produce a gas-containing fullerene at higher yield are disclosed. The apparatus is characterized by comprising a plasma generation chamber (611) for generating a plasma, which chamber has a gas supply port (650) for supplying a gas (630) containing object atoms to be contained in fullerenes into the chamber, and a vacuum vessel (610) communicated with the plasma generation chamber (611) for forming a plasma flow (660) into which fullerenes (651) are introduced; by further comprising a means (energy controlling means) (604) for controlling the energy of electrons in the plasma flow, which means is provided in a position near the plasma generation chamber (611) in the vacuum vessel (610); and further comprising a potential body (609) in the downstream for forming gas-containing fullerenes by adjusting the flow rate of the object atom ions so that the object atom ions are combined with fullerene ions.

(57) 要約: より収率性よくガス内包フラーレンを製造することが可能な内包フラーレンの製造方法及び製造装置を提供すること。内包対象原子を含むガス 630 を内部に導入するためのガス導入口 650 を有してプラズマを発生するためのプラズマ発生室 611 と、前記プラズマ発生室 611 と連通してプラズマ流 660 を形成し該プラズマ流 660 中へフラーレン 651 を導入で

[続葉有]

WO 2004/089822 A1



(74) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒1020074
東京都千代田区九段南4-5-11 富士ビル2F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

きるようにした真空容器610とを有し、該真空容器610内のプラズマ発生室611側にプラズマ流中の電子のエネルギーを制御するための手段(エネルギー制御手段)604を設けると共に、下流側に内包対象原子イオンの速度を調整することによりフラーレンイオンと結合させて内包フラーレンを形成する電位体609を設けたことを特徴とする。

明細書

ガス原子内包フラーレンの製造装置及び製造方法並びにガス原子内包フラーレン

5 技術分野

本発明は、ガス原子内包フラーレンの製造装置及び製造方法並びにガス原子内包フラーレンに係る。ここでいうガス原子は、常温で気体である水素、窒素、フッ素などの他に、常温では固体又は液体であるが、高温で気体にして処理できるナトリウム、カリウムなども含まれる。

10

背景技術

(非特許文献1) プラズマ・核融合学会誌 第75巻 第8号 P.927-933 (1999年8月)

内包フラーレンの製造技術としては、非特許文献1に第7図に示す技術が提案されている。

- 15 この技術は、真空容器内において、内包対象原子のプラズマ流に、フラーレンを噴射し、プラズマ流の下流に配置した堆積プレートに内包フラーレンを堆積させることにより内包フラーレンを製造する技術である。

この技術によれば、低温において、収率よく内包フラーレンを製造することが可能となる。

- 20 しかし、この技術においては、堆積プレートの中心部においては内包率が良くないという問題点を有している。すなわち、内包フラーレンはほとんどプラズマ流の半径方向外側の部分に堆積しており、プラズマ流の半径方向内側には内包フラーレンはほとんど堆積しないという問題点を有している。

- また、近時、内包フラーレンの各種有用性が着目され、より収率性良く内包フラーレンを製造することが可能な技術が望まれている。

- 25 また、上記技術は、金属内包フラーレンに関する技術であり、現在、ガス原子内包フラーレンに関する技術は知られていない。

本発明は、より収率性よくガス原子内包フラーレンを製造することが可能な内包フラーレンの製造装置及び製造方法並びにガス原子内包フラーレンを提供するこ

とを目的とする。

発明の開示

本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置は、内包対象原子を含むガスを内部
5 に導入するためのガス導入口を有してプラズマを発生するためのプラズマ発生室
と、前記プラズマ発生室と連通してプラズマ流を形成し該プラズマ流中へフラーレ
ンを導入できるようにした真空容器とを有し、該真空容器内のプラズマ発生室側に
プラズマ流中の電子のエネルギーを制御するための手段を設けると共に、下流側に
10 内包フラーレンを形成する電位体を設けたことを特徴とするガス原子内包フラー
レンの製造装置である。

水素内包フラーレン、窒素内包フラーレン、アルカリ金属原子内包フラーレンな
ど正電位にイオン化する原子を内包するフラーレンを製造する場合は、内包対象原
子を含むガスをガス導入口から導入する。このとき、プラズマ発生室では正電位に
15 帯電した内包対象原子のイオンと、電子からなるプラズマが発生する。このプラズ
マの流れを一方向に制御してプラズマ流を形成すると共に、電子エネルギー制御手
段に負の電圧を印加して電子の速度を落としておく。このプラズマ流中にフラーレ
ンを導入したときにフラーレンが電子を取り込んで負の電位に帯電するようにす
る。電位体に正の電圧を印加することにより正電位に帯電している内包対象原子の
20 イオンの速度をフラーレンイオンの移動速度まで落として、フラーレンイオンと結
合して内包フラーレンが形成されやすくする。

ハロゲンガス内包フラーレンを製造する場合は、ハロゲンガスの化合物（例えば
 CF_4 ）、或いはハロゲンガスと不活性ガスをガス導入口から導入する。このとき、
プラズマ発生室では正電位に帯電した化合物のイオン（例えば CF_3^+ ）或いは不
25 活性ガスのイオンと、負電位に帯電したハロゲンイオンからなるプラズマが発生す
る。このプラズマの流れを一方向に制御してプラズマ流を形成し、電子エネルギー
制御手段は浮遊状態にしておく。このプラズマ流にフラーレンを導入することによ
り、フラーレンの電子はたたき出されて正電位に帯電したフラーレンイオンが得ら
れる。電位体に負の電圧を印加することにより負電位に帯電しているハロゲンイオ

3

ンの速度をフラーレンイオンの移動速度まで落として、フラーレンと結合して内包フラーレンが形成されやすくする。

5 本発明のガス原子内包フラーレンの製造方法は、内包対象原子を有するガスをプラズマ発生室に導入する工程と、該プラズマ発生室においてプラズマを発生する工程と、このプラズマの流れを一方向に制御してプラズマ流を形成する工程と、プラズマ流中にフラーレンを導入して該フラーレンをイオン化する工程と、内包対象原子イオンとフラーレンイオンとを結合して内包フラーレンを形成する工程とにより構成されることを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造方法である。

10 水素原子内包フラーレン、窒素原子内包フラーレンなど正電位にイオン化する原子を内包するフラーレンを製造する場合は、プラズマ流を構成している電子の速度を制御して導入されたフラーレンに付着させることにより負電位に帯電したフラーレンイオンを形成する。

15 ハロゲン原子内包フラーレンなど負電位にイオン化する原子を内包するフラーレンを製造する場合は、プラズマ流中にフラーレンを導入するときに高速化されたプラズマ流でフラーレンの電子をたたき出すことにより正電位に帯電したフラーレンイオンを形成する。

本発明のガス原子内包フラーレンは、フラーレンの内部に水素イオン、窒素イオン、アルカリ金属原子イオン、又はハロゲンガスイオンを内包することを特徴とするガス原子内包フラーレンである。

20

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施の形態による内包フラーレンの製造装置を示す概念図である。

第2図は、プラズマ発生室におけるコイルの巻き方の例を示す図である。

25 第3図は、プラズマ発生室におけるコイルの他の巻き方の例を示す図である。

第4図は、基体からなる電位体の例を示す図である。

第5図は、網目状体からなる電位体の例を示す図である。

第6図は、内包フラーレンの収納容器を示す図である。

第7図は、従来の金属内包フラーレンの製造装置を示す概念図である。

(符号の説明)

- 4 プラズマ発生室
- 6、6 a、6 b、1 6、1 7 コイル
- 5 a、5 b、5 c 分割電位体
- 5 7 a、7 b、7 c バイアス電圧印加手段
- 1 0 排気ポンプ
- 6 0 2 コイル
- 6 0 3、6 0 8 磁界発生手段
- 6 0 4 エネルギー制御手段
- 10 6 0 6 原料容器
- 6 0 7 筒
- 6 0 9 電位体 (基体)
- 6 1 0 真空容器
- 6 1 1 プラズマ発生室
- 15 6 2 1、6 2 2 高周波電源
- 6 3 0 内包対象原子含有ガス
- 6 4 1 電源
- 6 5 0 ガス導入口
- 6 5 1 フラーレン
- 20 6 5 2 フラーレン導入口
- 6 6 0 プラズマ流
- 6 8 0 電位体 (網目状体)
- 6 9 0 収納容器
- 25 発明を実施するための最良の形態

(実施の形態 1)

第 1 図に本発明の実施の形態による内包フラーレンの製造装置を示す。

この装置は、内包対象原子を含むガス 6 3 0 を内部に導入するためのガス導入口 6 5 0 を有するプラズマを発生するためのプラズマ発生室 6 1 1 と、前記プラズマ

発生室と連通してプラズマ流 6 6 0 中へフラーレン 6 5 1 を内部に導入できるようにした真空容器 6 1 0 とを有し、前記フラーレン 6 5 1 に電子が付着可能なエネルギーとなるように前記プラズマ中の電子のエネルギーを制御するための手段(エネルギー制御手段) 6 0 4 を該真空容器 6 1 0 内のプラズマ発生室 6 1 1 側に設けた。また常温では固体又は液体であるアルカリ金属原子などの内包フラーレンを製造する場合は、ガス導入口 6 5 0 の前段にガス発生装置を設け、このガス発生装置でアルカリ金属などを気体にしてガス導入口 6 5 0 から導入すればよい。

以下により詳細に説明する。

本例においては、プラズマ発生室 6 1 1 は絶縁材料(例えば石英)から構成している。そして、プラズマ発生室の外周には、コイル 6 0 2 が巻回してある。このコイル 6 0 2 は例えば 2 本で構成され、それぞれに高周波電源 6 2 1、6 2 2 から高周波電流を流す。

コイルの巻回方法としては、第 2 図に示すように、一対のコイル 6 a、6 b を螺旋状に巻き、該一対のコイル 6 a、6 b に位相が異なる RF_1 、 RF_2 電流を流すようにすることが好ましい。

本例によれば、第 1 コイルエレメント 6 a と第 2 コイルエレメント 6 b とに、例えば位相が 180° ずらされて高周波電力が供給されているので、双方のコイルエレメント 6 a、6 b 間にはより大きな電界差が生じることになる。1 本のコイルを巻いただけでは電磁誘導によって発生する熱が外側に発散して、エネルギーが無駄に消費される。本例のように無誘導巻きとすることにより誘導加熱によるエネルギーの発散を防ぎ、そのエネルギーをプラズマ発生に集中して利用することができる。従って、プラズマ発生室 6 1 1 内で発生するプラズマはその全域においてより高密度なものになり、これによりイオンやラジカルなどの発生物の発生効率が一層向上して、真空容器 6 1 0 内のフラーレンに付着する電子の数が多くなる。

あるいは、第 3 図に示すように、一対の放電コイルをなす第 1 コイルエレメント 1 6 と第 2 コイルエレメント 1 7 とが並列状態にされて螺旋状に巻き付けられ、第 1 及び第 2 コイルエレメントに位相が相互に異なる高周波電力がそれぞれ印加するようにしてもよい。

本例によれば、一方側のコイル 1 6 と他方側のコイル 1 7 とのそれぞれに高周波

6

電力が供給されるので、双方の放電コイル16、17間に大きな電界差が生じ、プラズマ発生室4内の中央部において発生するプラズマがより高密度なものになる。更に誘導加熱による無駄なエネルギーの消費を防ぐことができる。

かかる構成により $10^{17} / \text{cm}^3$ 以上の高密度のプラズマ流が得られる。電子温度は20 eV以下、さらには10 eV以下のプラズマを容易に発生することが可能となる。また、アスペクト比が高いプラズマが容易に得られる。すなわち、真空容器内に続くプラズマ流が得られる。

RF₁、RF₂としては、例えば、1 kHz ~ 200 MHz のものを使用すればよい。また、0.1 kW 以上の電力を用いればよい。

10 第2図、第3図において、プラズマ発生室4の回りに巻き付けるコイルエレメントの数は2本に限定されない。3本以上のコイルエレメントを巻き付け、互いに位相の異なる高周波電力を印加するようにしてもよい。

プラズマ発生室611には真空容器610が接続されている。

15 真空容器610のプラズマ発生室611側には磁界B1を発生させるための手段（電磁コイル）603が設けてある。発生したプラズマは電磁コイル603により形成された均一磁場（ $B = 2 \sim 7 \text{ kG}$ ）に沿って真空容器610内の軸方向に閉じ込められる。このために高密度のプラズマ流660が形成される。

20 真空容器610にはフラーレンを収納した容器606が設けられている。例えば、るつぼ内にフラーレンを収納しておき、昇華によりフラーレン651を導入すればよい。

フラーレンの導入口と、プラズマ発生室611との間にはプラズマ中の電子エネルギーを制御するための手段604が設けられている。エネルギー制御手段604に導電線が網目状に接続されたグリッドを設けておき、そのグリッド604に負の電位を与えればよい。グリッド604には電源641が接続されている。この電位
25 は可変としてもよい。また、グリッド604の下流側（図面上右側）における電子のエネルギーを測定し、そのエネルギーに基づき電位を自動あるいは手動制御してもよい。

グリッド604は、プラズマ中で電子を放出して正電位に帯電したイオンになるガス、例えば水素、窒素、アルカリ金属などの原子を内包させるときに利用する。

7

グリッド604に負の電位を与えてプラズマ流中の電子の速度を、プラズマ流に導入されるフラレンの速度まで落とすことにより、電子がフラレンに付着して負電位に帯電したフラレンイオンが形成される。

- 5 グリッド604の下流側における電子のエネルギーは10 eV以下とすることが好ましく、5 eV以下とすることがより好ましい。グリッドに印加する電位により制御することにより所望する電子のエネルギーが得られる。かかる電子エネルギーとすることによりプラズマ流中の電子はフラレン651に容易に付着する。従って、マイナスのフラレンイオンを高濃度に得ることができる。なお、制御の困難性の観点から下限としては0.5 eVが好ましい。また20 eVを超えると、プラズマ流中の電子はフラレン中の電子を逆にたたき出してしまう。
- 10

プラズマ中で不活性ガスなどに電子を供給して負電位に帯電したイオンになるハロゲンガスなどの場合は、グリッド604を浮遊状態にしておけばよい。プラズマ流を高エネルギーに保っておくことにより、導入されたフラレンから電子をたたき出して正電位に帯電したフラレンイオンが形成される。

- 15 プラズマ流660の下流側には電位体として基板609が設けられている。この電位体609には、プラズマ流中で内包対象原子イオンが帯電している電位と同極性のバイアス電圧を印加することが好ましい。このバイアス電圧を印加すると、フラレンイオンと、被内包対象原子イオンとの相対速度が小さくなる。相対速度を小さくすることにより、両イオンの間にはクーロン相互作用が働き被内包対象原子はフラレンの内部に入る。
- 20

真空容器610内にプラズマ測定用のプローブを設けておき、フラレンイオンと被内包対象原子イオンとの速度を検出しながら内包化を図ることが好ましい。相対速度が小さくなるように電位体609に印加する電圧を制御することが好ましい。

- 25 プラズマ発生室611の半径がほぼプラズマ流660の半径となる。従ってプラズマ流660の半径は、プラズマ発生室611の半径を変えることにより、装置の大きさなどに対応させて適宜の大きさに任意に選択することができる。また、磁界発生手段603、608によって形成されている均一磁場B1、B2の磁界強度を変えることによってもプラズマ流660の半径を調整することができる。

なお、真空容器 610 の外周には冷却手段（図示せず）を設けてある。冷却手段により真空容器 610 内の内壁は冷却され、真空容器 610 の内壁において中性ガス分子をトラップするようにしてある。中性ガス分子を内壁にトラップすることにより不純物を含まないプラズマ流が形成可能となり、電位体 609 上に純度の高い

5 内包フラーレンを得ることが可能となる。特に筒 607 を設けた場合は、その筒 607 の下流側端から電位体 609 までの間の真空容器 610 の内壁を少なくとも冷却するようにすることが好ましい。真空容器 610 の内壁温度としては、室温以下とすることが好ましく、0℃以下とすることがより好ましい。かかる温度とすることにより中性分子のトラップが行なわれやすくなり、より高純度の内包フラーレン

10 ンを高い収率で得ることが可能となる。

本例では、プラズマ流 660 の途中にプラズマ流 660 を覆うように、銅製の筒 607 を設けてある。この筒 607 には孔が設けてあり、この孔からフラーレンをプラズマ流 660 中に導入する。その際、筒 607 は再昇華可能な温度に加熱しておくことが好ましい。400～650℃が好ましい。筒 607 に導入された後にプラズマ中でイオン化されずに内面に付着したフラーレンは再昇華される。筒 607

15 の温度が400℃より低い場合には効率よく再昇華が行なわれず、650℃より高い場合にはC₆₀が余分に再昇華されるため、ガス原子との反応による内包フラーレンの形成に寄与しないC₆₀が増えることになり、C₆₀が効率的に利用されないという問題がある。従って、筒 607 の温度としては、400～650℃とすることが好ましい。

20

より好ましくは480～620℃が好ましい。480℃より低い場合はフラーレンイオンの密度が低くなり、内包フラーレンの収率が低下する。620℃を超えるとイオン化されない中性のフラーレンの量が多くなり、内包化率が低下する。

筒 607 の内直径としては、プラズマ流 660 の直径の2.5～3.0倍とすることが好ましい。より好ましくは2.7～2.8倍である。

25

2.5未満ではプラズマ流 660 と筒 607 との相互作用が大きくなり、プラズマ保持が低下する。ひいては内包フラーレンの収率が減少してしまう。

3.0を超えるとプラズマの持続時間が短くなる。ひいては内包フラーレンの収率が低下してしまう。

非特許文献 1 に開示された装置においては、装置ごとに収率が異なっていた。本発明者は、筒の内直径が収率に影響することを見出した。特に、プラズマ流 6 6 0 の直径と筒 6 0 7 の直径との間の関係に依存することを見出したのである。さらに、2.5 ~ 3.0 という限られた範囲において収率が著しく高くまることを見出したのである。

筒 6 0 7 にフラーレン導入口 6 5 2 が設けられている。フラーレン導入口 6 5 2 での導入角度の拡がり角度 θ としては $90 \sim 120^\circ$ が好ましい。 θ をこの範囲とすることによりプラズマ流 6 6 0 へのフラーレン 6 5 1 の導入が高効率化し、内包フラーレンの収率が向上する。なお、 θ を変化させるためには、例えばフラーレンの導入ノズルの径と長さとの比を変えればよい。

なお、第 1 図に示す例では、フラーレンは図面上下方から導入しているが、図面上の側面から導入してもよい。また両方から導入してもよい。

また、筒 6 0 7 は全体が同じ直径でなくともよい。例えばフラーレン導入口 6 5 2 の位置における直径をプラズマ流の 3.0 倍、下流側の直径を 2.5 倍にして下流に向かって直径が減少するように構成することにより、プラズマ流の拡がりを防いで、内包フラーレンの収率を向上させることができる。

フラーレンの導入速度は、フラーレン昇華用オーブンの温度上昇率により制御すればよい。温度上昇率としては、 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上が好ましい。上限としては、突沸が生じない温度上昇率である。

真空容器 6 1 0 内において、電位体 6 0 9 の手前にイオン分布を測定するためのイオン測定用プローブを設けてもよい。プローブからの信号はプローブ回路及びコンピュータに送られ、その信号に基づいて電位体 6 0 9 に印加するバイアス電圧を制御するように構成する。

本例では電位体 6 0 9 は、第 4 図に示すように同心円状に分割されている。第 4 図に示す例では、3 つの電位体 5 a、5 b、5 c に分割されている。すなわち中心部の電位体 5 a は円形をなし、この電位体 5 a の外周には、電位体 5 a とは電氣的に絶縁されてリング状の電位体 5 b、5 c が配置されている。なお、電位体の数は 3 つに限定するものではない。それぞれの電位体 5 a、5 b、5 c には、バイアス電圧を独立に印加することができるよう、バイアス電圧印加手段 7 a、7 b、7

c が設けられている。なお電位体の形状は、真空容器 610 の形状に制限がなければ円形乃至円状リングに限らず、四角形乃至四角形状リングあるいはその他の形状でもよい。

5 中心部の電位体 5a の半径は、プラズマ発生室の半径を R 、内包対象原子のラーモア半径を R_L として、 $R + 2R_L$ と $R + 3R_L$ の範囲で設計することが好ましい。

筒 607 の穴から導入してイオン化されないフラレンはプラズマ流に沿って移動して、中心部の電位体 5a に付着する。またイオン化されている内包対象原子は、磁界の影響を受けて螺旋を描きながら移動して、中心部の電位体 5a に付着しているイオン化されないフラレンに衝突することにより、内包フラレンを生成する。螺旋を描きながら移動している内包対象原子イオンのラーモア半径を R_L としたとき、プラズマ流の半径はプラズマ発生室の半径に対して $2R_L$ だけ大きくなる。

15 ラーモア半径 R_L は磁場強度 B に反比例し、例えば $B = 0.3 \text{ T}$ 、プラズマ温度 2500°C の条件では、水素原子は $R_L = 0.27 \text{ mm}$ 、窒素原子は $R_L = 1.0 \text{ mm}$ 、ナトリウム原子は $R_L = 1.1 \text{ mm}$ と見積もることができる。

またラーモア半径 R_L は内包対象原子の移動速度 v に比例する。磁界の強さなどから導きだされる内包対象原子の標準的な移動速度を v_0 としたとき、統計力学的考察から移動速度 v が $0.5v_0 \sim 1.5v_0$ の範囲にある確率は 0.5 以上である。すなわち、中心部の電位体 5a の半径 $R + 3R_L$ をとしたとき、5 割以上の内包対象原子が電位体 5a に衝突する。従って中心部の電位体 5a の半径は、 $R + 2R_L$ と $R + 3R_L$ の範囲で設計することが好ましい。

25 中心部の電位体 5a にはフラレンイオンがプラズマ流 660 の中心にその濃度のピークを有する分布となるようにすることが好ましい。それにより内包率を高くすることができる。そのためにはバイアス電圧を制御すればよい。最適バイアス電圧は内包対象原子、フラレンの種類その他の成膜条件によって変化するが予め実験によって把握しておけばよい。

例えば、内包対象原子として水素或いは窒素を用い、フラレンとして C_{60} を用いる場合には、中心部の電位体 5a には、 $-5 \text{ V} < \phi_{ap} < +20 \text{ V}$ のバイアス電圧を印加することが好ましい。 $0 \text{ V} \leq \phi_{ap} \leq +18 \text{ V}$ が特に好ましい。

内包対象原子としてハロゲンガスを用いる場合は、中心部の電位体 5 a には、 -20 V 以下の負のバイアス電圧を印加することが好ましい。

内包対象原子としてナトリウムガス又はカリウムガスを用いる場合は、中心部の電位体 5 a には、それぞれ $+70\text{ V}$ 以上、 $+80\text{ V}$ 以上のバイアス電圧を印加することが好ましい。

なお、電位体 6 0 9 を分割せずに、電位体全面を同一のバイアス電圧にする場合でも、堆積条件を最適化することにより内包フラーレンを形成することは可能である。

さらに中心部の電位体 5 a にバイアス電圧を印加せずに、浮遊状態にする場合であっても、堆積条件を最適化することにより内包フラーレンを形成することは可能である。

中心部の電位体 5 a と同様に、外側の電位体 5 b、5 c も浮遊電位状態あるいはバイアス電圧印加のどちらに設定してもよい。外側の電位体 5 b、5 の両方とも浮遊状態した場合であっても電位体 5 b には、従来におけると同様の量の内包フラーレンが堆積する。従って、中心部の電位体 5 a において収率が高くなった分全体としての収率が高くなる。

もちろん、成膜条件の変動により、電位体 5 b に対応する部分のフラーレンの密度が低くなる場合は、電位体 5 b にもバイアス電圧を印加してフラーレンイオンの密度を高くしてもよい。イオン測定用プローブを用いて成膜中に絶えず分布を測定し、コンピュータで電位体 5 b、5 c へ印加するバイアス電圧を自動的に制御すればよい。電位体 5 a への印加の自動制御も同様である。

真空容器 6 1 0 には、排気ポンプ 1 0 が設けられ、真空容器 6 1 0 内を真空に排気可能となっている。真空容器 6 1 0 内の初期真空度は 10^{-4} Pa 以下が好ましい。

10^{-6} Pa 以下がより好ましい。 10^{-6} Pa より低真空の場合には、内包フラーレンの外部に OH^- 基が一つ付着する。 OH^- 基が付着した内包フラーレンは化学的に安定である。従って、保存性が良好である。一方、 10^{-6} Pa より高真空の場合は、 OH^- 基が付着しない内包フラーレンが得られる。この内包フラーレンにおける内包原子はイオン原子である。その理由は明らかではない。

なお、真空容器 610 乃至筒 607 の表面にクロム酸化膜からなる不動態膜（鉄酸化膜を実質的に含まない不動態膜）を形成しておくことが好ましい。特にクロム酸化膜だけを用いることが好ましい。そのことにより水分の付着が少なくなる。付着してもそのふき取りが容易になる。

- 5 その他に、酸素、あるいは水分の付着が少なく、また、付着しても脱着が容易な膜を形成することが好ましい。

また、導入するガス中における不純物（特に、水分、酸素）の濃度を 10 ppb 以下とすることが好ましい。より好ましくは 1 ppb 以下、さらに好ましくは 10 ppt 以下である。

- 10 本発明におけるフラーレンとしては、例えば、 C_n において、 $n=60$ 、 70 、 74 、 82 、 84 、... があげられる。

前記筒 607 の下流側端から前記電位体 609 までの距離 I_d と筒の長さ I_c との関係を、 $I_d \geq 2 I_c$ とした場合は、電位体上に堆積する膜中における中性フラーレンの濃度を一層低くすることができる。すなわち、膜中における内包フラーレンの濃度をより一層高くすることが可能となる。

15

（実施の形態 2）

第 5 図に第 2 の実施の形態を示す。

第 1 の実施の形態においては、電位体は、基板であった。本例では、電位体として網目状体 680 を用いている。分割して用いることが好ましい点等は第 1 の実施の形態と同様である。

20

第 1 の実施の形態においては、内包フラーレンは基板上に堆積する。それに対して、本例では、内包フラーレンは網目状の電位体 680 を通過する。電位体 680 の下流側に第 6 図に示すように収納容器 690 を設けておけば、内包フラーレンは収納容器 690 内に収納される。

25

第 1 の実施の形態では、基板上に堆積する量には限度があった。従って、その限度で基板を交換する必要がある、連続操業には限界があった。それに対して、本形態においては、収納容器 690 が一杯になるまで連続操業が可能となる。収納容器 690 として任意の大きさのものをを用いれば、第 1 図に示す原料容器 606 内のフラーレンがなくなるまで連続操業が可能となる。また、原料容器 606 にフラーレ

ンを補給できるようにしておいてもよい。

なお、収納容器 690 の直径としては、第 1 の実施の形態における電位体 5 a の直径とすることが好ましい。また、収納容器 690 を二重構造あるいは三重構造としてもよい。それぞれの直径は、第 1 の実施の形態における電位体 5 a、5 b、5 c の直径と同様としてもよい。

得られた内包フラーレンに OH 基などの化学修飾基を付着させることにより、様々な効果が得られる。例えば電氣的に不安定になって期待する効果の得られない内包フラーレンに修飾基を付けることにより安定に動作させたり、複数の内包フラーレン分子を結合しポリマー化して利用できるなどの効果がある。

10 (実施例)

(実施例 1)

第 1 図に示す装置を用いての水素内包 C_{60} フラーレン (「 $H@C_{60}$ 」と表記) の形成を行なった。

本例では、真空容器 610 は表面にクロム酸化物からなる不動態膜が形成されたステンレスにより構成した。寸法は、直径 100 mm、長さ 1200 mm のものを用いた。

また、プラズマ発生室 611 として、 $\phi 20$ mm の石英を用いた。第 2 図に示すようにコイルを巻き、位相差 180° として 13.56 MHz の高周波を印加した。

ガスは不純物濃度が 10 p p b 以下の水素ガスを用いた。なお、真空容器 610 内は、 1×10^{-4} Pa とし、磁場強度 B は $B = 0.3$ T とした。

プラズマ流 660 の途中には、孔を有するステンレス製の筒 607 を設けた。筒 607 は、その内径が 55 mm のものを用いた。筒 607 は約 400°C に加熱した。次いで、筒 607 の孔からフラーレンを導入した。

一方、電位体 609 として、3 分割タイプのものを用いた。中心部の電位体 5 a の直径は 14 mm、その外側の電位体 5 b の直径は 32 mm、さらに外側の電位体 5 c の直径は 50 mm とした。

中心部の電位体 5 a にはバイアス電圧 $\Delta \phi_{ap}$ ($= \phi_{ap} - \phi_s$) として $\Delta \phi_{ap} = 5$ V を印加した。電位体 5 b、5 c は浮遊電位の状態とした。なお、 ϕ_{ap} は直流電圧、 ϕ_s はプラズマ空間電位である。

イオン測定用プローブにより成膜途中におけるイオン分布を測定したところ、 C_{60}^- は中心領域に集中する結果が得られた。

成膜を30分行なった後、電位体上に堆積した内包フラーレン（本例では $H@C_{60}$ ）含有薄膜を分析した。中心部における電位体5a上には内包フラーレンが高い含有率で形成されていた。また、中心部の外側における電位体5b上には内包フラーレン含有の堆積膜が認められた。

得られた内包フラーレンを大気にさらすことなく分析したところ、フラーレンの外側にはOH基が一つ付着していた。OH基が一つだけ付着しているということは、内包フラーレンは一価の正イオンの状態にあると考えられ、正イオン状態にしているものは、内包されたH原子が H^+ であることを示すものである。ただ、OH基が付着しているため内包フラーレン全体としては中性であった。

（実施例2）

本例では、筒607の径の影響を調べた。

筒607の内直径Dを30mm、40mm、48mm、50mm、60mm、70mm、80mm、100mmとし、実施例1と同様の成膜を行ない、内包フラーレンの収率を調べた。

実施例1の場合（ $D_c = 55mm$ の場合）における中心部の電位体上での収率を1とすると次のような収率が得られた。なお、括弧内は、プラズマ発生室内直径との比である。

20	30mm (1. 5)	0. 6
	40mm (2. 0)	0. 7
	48mm (2. 4)	0. 8
	50mm (2. 5)	0. 95
	55mm (2. 8)	1
25	60mm (3. 0)	0. 95
	70mm (3. 5)	0. 7
	80mm (4. 0)	0. 5
	100mm (5. 0)	0. 5

プラズマ発生室内直径との比が2. 5～3. 0の範囲においては、他の範囲のも

のに比べると収率が非常に優れていることがわかる。

(実施例 3)

本例では、網状電位体を用いた。

5 本例においても、実施例 2 と同様に良好な収率が得られた。また、連続操作が可能であった。

(実施例 4)

本例では、真空容器 610 内の真空度を 10^{-6} Pa とした。

10 得られた内包フラーレンを大気にさらすことなく分析したところ、フラーレンの外側には OH 基は付着していなかった。また、他の修飾基も有していなかった。実施例 1 においては OH 基が付着していたが、この OH 基は製造プロセス中において雰囲気中の水分あるいは酸素に起因するものと考えられる。

(実施例 5)

15 非内包フラーレン（内部に原子を含まないフラーレン）と、実施例 1 で製造した内包フラーレンと、実施例 4 で製造した内包フラーレンとをそれぞれ導電性高分子中のドーパントとして添加した。

該導電性高分子を層状として、さらに、電極を形成して電子素子を製造した。なお、実施例 4 で用いたものは、 10^{-6} Pa における真空中において電子素子を製造した。

この電子素子の特性を調べた。特性としては、(光電流) / (暗電流) を調べた。

20 ①非内包フラーレン添加

②実施例 1 の内包フラーレン添加

③実施例 4 の内包フラーレン添加

②の場合は、①の場合に比べ約 1.5 倍の (光電流) / (暗電流) 値が得られた。

③の場合は、①の場合に比べ約 2 倍の (光電流) / (暗電流) 値がえられた。

25 従って、②、③の場合における電子素子は、太陽電池、光センサとして有効に用いることができる。

(実施例 6)

プラズマ発生室におけるコイルの巻き方を第 3 図に示す方法により行なった。

他の点は、実施例 1 と同様である。

16

本例では、実施例 1 の場合よりも高い内包フラーレンの収率が得られた。

(実施例 7)

本例では、水素ガスに代えて窒素ガスを用いた。

実施例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

5

産業上の利用可能性

ガス原子内包フラーレンを収率性よく得ることが可能となる。これらガス原子内包フラーレンの中で特に窒素イオンを内包するフラーレンは、窒素原子の持つ特徴的な電子構造により、スピントロニクス、量子コンピュータへの応用が期待

10 される。

請求の範囲

1. 内包対象原子を含むガスを内部に導入するためのガス導入口を有してプラズマを発生するためのプラズマ発生室と、該プラズマ発生室と連通してプラズマ流を形成し該プラズマ流にフラーレンを導入して少なくとも一部のフラーレンをイオン化する真空容器と、イオン化された内包対象原子とフラーレンとを結合してガス原子内包フラーレンを形成する手段とを有することを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造装置。
2. 前記ガスはプラズマ中で電子と正電位に帯電した内包対象原子イオンに電離する内包対象原子を含むことを特徴とする請求項 1 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
3. 前記プラズマ流中の電子のエネルギー制御するための手段を前記真空容器内の前記プラズマ発生室側に設け、真空容器に導入した前記フラーレンにエネルギー制御された電子が付着することにより負電位に帯電したフラーレンイオンが形成されることを特徴とする請求項 2 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
4. 前記電子のエネルギーを 10 eV 以下に制御することを特徴とする請求項 3 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
5. 前記電子のエネルギーを 5 eV 以下に制御することを特徴とする請求項 3 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
6. 前記内包対象原子は水素原子又は窒素原子であることを特徴とする請求項 2 乃至 5 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
7. 前記ガスはプラズマ中で負電位に帯電した内包対象原子イオンに電離する内包対象原子を含むことを特徴とする請求項 1 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
8. 前記プラズマ流中に前記フラーレンを導入することにより、フラーレン中の電子がたたき出されて正電位に帯電したフラーレンイオンが形成されることを特徴とする請求項 7 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
9. 前記内包対象原子はハロゲンガスの原子であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

10. イオン化された内包対象原子とフラーレンとを結合してガス原子内包フラーレンを形成する手段は、内包対象原子イオンが帯電している電位と同極性のバイアス電圧が印加された電位体であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
- 5 11. 前記電位体は、半径方向に分割されていることを特徴とする請求項10記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
12. 前記分割された電位体のそれぞれに異なる電圧が印加されるようにしたことを特徴とする請求項11記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
13. 前記電位体は基体であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1
10 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
14. 前記電位体は網目状体であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
15. 前記網目状体の下流側に、形成したガス内包フラーレンを収納する収納容器を設けたことを特徴とする請求項14記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
- 15 16. 前記収納容器は、着脱自在であることを特徴とする請求項15記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
17. 前記プラズマ発生室は絶縁性材料からなり、その外周部にコイルが巻かれ、該コイルに高周波電流を流すようにしたことを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
- 20 18. 複数のコイルに互いに位相が異なるRF電流を流すようにしたことを特徴とする請求項17記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
19. 前記プラズマ発生室の外周部の一部分に第1のコイルを螺旋状に巻き、他の部分に第2のコイルを螺旋状に巻いて、これら第1、第2のコイルに位相が異なるRF電流を流すようにしたことを特徴とする請求項17記載のガス原子内包フ
25 ラーレンの製造装置。
20. 前記バイアス電圧は可変であることを特徴とする請求項10乃至19のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。
21. 分割された電位体の中心部に配置された部分へ $-100\text{V} < \Delta \phi_{ap} < +100\text{V}$ のバイアス電圧 $\Delta \phi_{ap}$ を印加するようにしたことを特徴とする請求項1

1乃至20のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

22. 前記プラズマ発生室の半径を R 、内包対象原子のラーモア半径を R_L として、中心部に配置された電位体の半径が $R + 2R_L \sim R + 3R_L$ の範囲にあることを特徴とする請求項11乃至21のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

23. 前記電位体の手前にプラズマ流中におけるフラーレンイオンと内包対象原子イオンの分布を測定するための手段を設けておき、該手段からの信号に基づき、印加するバイアス電圧を制御するようにしたことを特徴とする請求項10乃至22記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

10 24. 前記真空容器内において、該プラズマ流中の途中に、該プラズマ流の直径の2.5～3.0倍の内直径を有する筒を設けたことを特徴とする請求項1乃至23のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

25 25. 前記筒の下流側端から前記電位体までの距離 I_d と、前記筒の長さ I_c との関係を $I_d \geq 2I_c$ としたことを特徴とする請求項24記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

26. 少なくとも前記筒の下流側端から下流側における前記真空容器の壁を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項24又は25記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

20 27. 前記プラズマ発生室乃至真空容器の内面を、クロム酸化物を主成分とする不動態膜で構成することを特徴とする請求項1乃至26のいずれか1項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

28. 請求項1乃至27のいずれか1項記載の製造装置を用いることを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造方法。

25 29. 内包対象原子を含むガスをプラズマ発生室に導入する工程と、該プラズマ発生室においてプラズマを発生する工程と、発生したプラズマからプラズマ流を形成する工程と、プラズマ流中にフラーレンを導入して該フラーレンをイオン化する工程と、内包対象原子イオンとフラーレンイオンとを結合して内包フラーレンを形成する工程とを有することを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造方法。

30. 前記ガスはプラズマ中で電子と正電位に帯電した内包対象原子イオンに電離

する内包対象原子を含むことを特徴とする請求項 29 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

31. 前記プラズマ流中の電子のエネルギーを制御して該電子を前記フラーレンに付着して負電位に帯電したフラーレンイオンを形成する工程を有することを特徴とする請求項 30 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

32. 前記電子のエネルギーを 10 eV 以下に制御することを特徴とする請求項 31 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

33. 前記電子のエネルギーを 5 eV 以下に制御することを特徴とする請求項 31 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

34. 前記ガスはプラズマ中で負電位に帯電した内包対象原子イオンに電離する内包対象原子を含むことを特徴とする請求項 29 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

35. 前記プラズマ流中に前記フラーレンを導入することにより、フラーレン中の電子をたたき出して正電位に帯電したフラーレンイオンを形成する工程を有することを特徴とする請求項 34 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

36. 前記プラズマ発生室は絶縁性材料から構成し、その外周部にコイルを巻き、該コイルに高周波電流を流すことを特徴とする請求項 29 乃至 35 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

37. 一对のコイルを螺旋状に巻き、該一对のコイルに位相が異なる RF 電流を流すことを特徴とする請求項 36 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

38. 前記プラズマ発生室の外周部の一部分に第 1 のコイルを螺旋状に巻き、他の部分に第 2 のコイルを螺旋状に巻いて、これら第 1、第 2 のコイルに位相が異なる RF 電流を流すことを特徴とする請求項 36 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

39. 前記真空容器内のプラズマ流の下流側において、フラーレンイオンと内包対象原子イオンとの相対速度を小さくすることを特徴とする請求項 29 乃至 38 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

40. 前記真空容器内のプラズマ流の下流側に電位体を設け、該電位体にプラズマ流中で内包対象原子イオンが帯電している電位と同極性のバイアス電圧を印加す

21

ることにより内包対象原子イオンの速度を落とすことを特徴とする請求項 39 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

41. フラーレンイオンの濃度が、プラズマ流の中心にそのピークを有する分布となるようにすることを特徴とする請求項 29 乃至 40 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

42. 前記電位体は半径方向に分割されており、分割された電位体のそれぞれに異なる電圧が印加されるようにしたことを特徴とする請求項 40 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

43. 前記電位体は基体であることを特徴とする請求項 40 乃至 42 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

44. 前記電位体は網目状体であることを特徴とする請求項 40 乃至 42 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

45. 前記網目状体の下流側に、形成したガス原子内包フラーレンを収納する収納容器を設けることを特徴とする請求項 44 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

46. 前記真空容器の初期真空度を 10^{-4} Pa 以下とすることを特徴とする請求項 29 乃至 45 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

47. 請求項 29 乃至 46 のいずれか 1 項記載の方法により製造されたことを特徴とするガス原子内包フラーレン。

48. フラーレンの内部に水素イオン、窒素イオン、又はハロゲンガスイオンを内包することを特徴とするガス原子内包フラーレン。

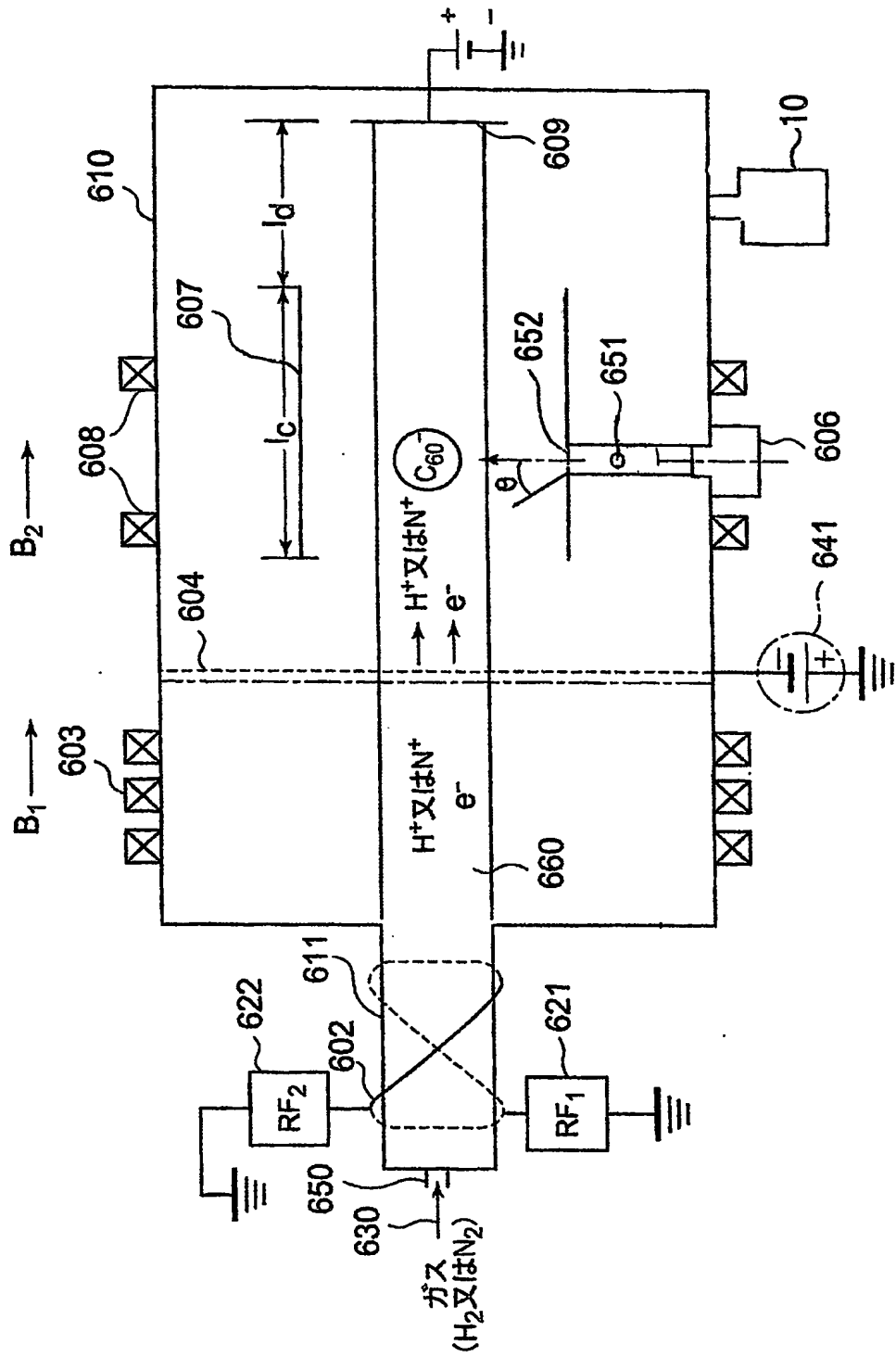
49. 外部に修飾基が付着していないことを特徴とする請求項 48 記載のガス原子内包フラーレン。

50. 外部に修飾基が付着していることを特徴とする請求項 48 記載のガス原子内包フラーレン。

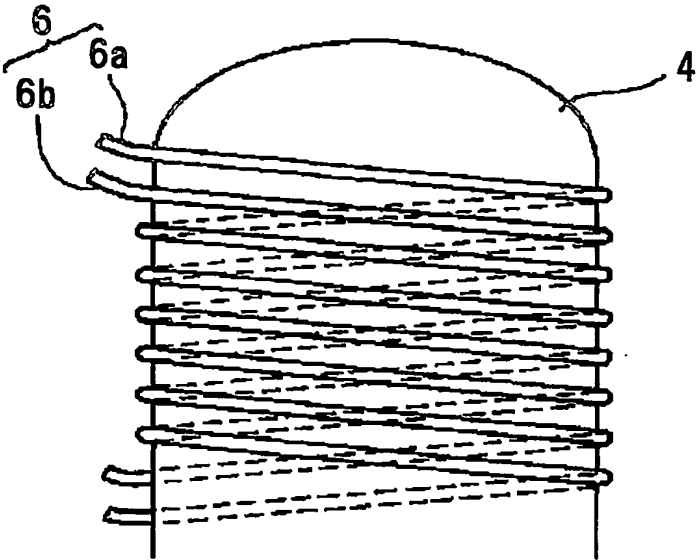
51. 請求項 47 乃至 50 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンを導電性高分子に含むことを特徴とする電子素子。

52. 前記電子素子は、太陽電池又は光センサであることを特徴とする請求項 51 記載の電子素子。

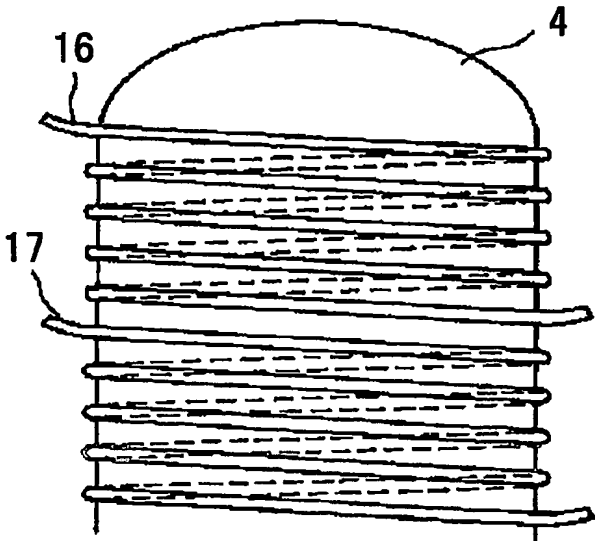
第 1 図



第 2 図

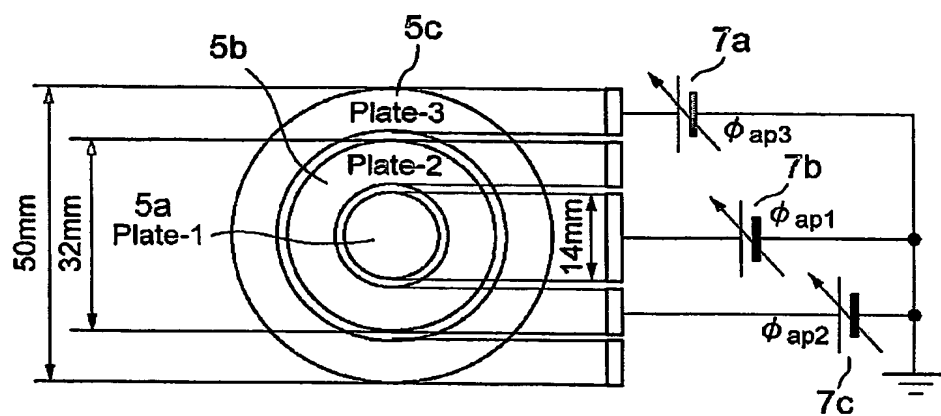


第 3 図

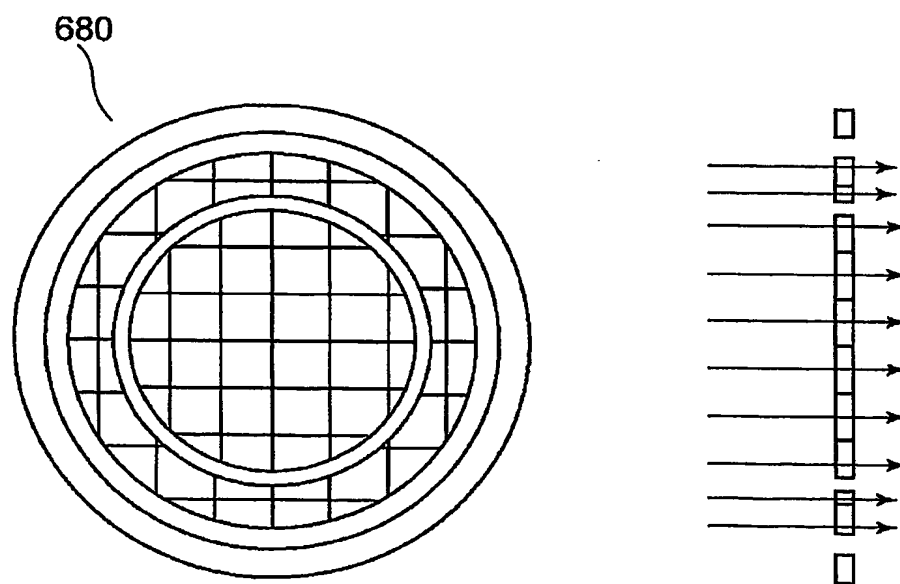


3/4

第4図

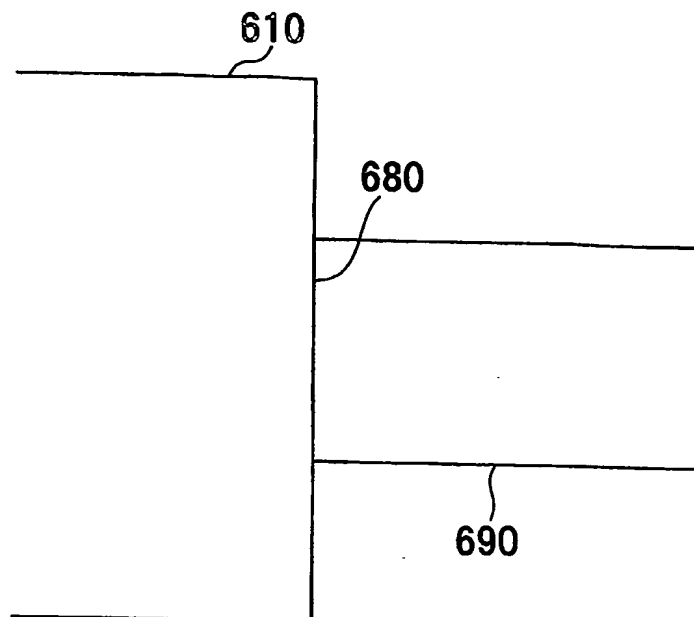


第5図

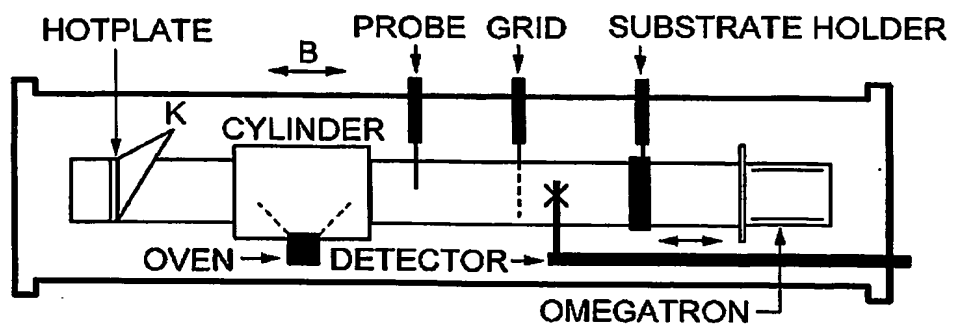


4/4

第6図



第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, B82B3/00, H05H1/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, B82B3/00, H05H1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	T. HIRATA et al., "The K ⁺ -C ₆₀ ⁻ plasma for material processing", PLASMA SOURCES SCI. TECHNOL., 1996, Vol.5, pages 288 to 292	47 <u>1,2,10,13,</u> <u>17-20,24-30,</u> <u>36-40,43,46,</u> 51,52 3-9,11,12, 14-16,21-23, 31-35,41,42, 44,45,48-50
X Y	R.HATAKEYAMA et al., "Formation of alkali- and Si-endohedralfullerenes based on plasma technology, ELECTROCHEMICAL SOCIETY PROCEEDINGS, 2001, Vol.2001-11, pages 341 to 348	47 1,2,10,13, 17-20,24-30, 36-40,43,46, 51,52

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2004 (09.07.04)

Date of mailing of the international search report
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005012

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	HATAKEYAMA R. et al., "Arc Hoden ni yoru Tanso Cluster no Gosei to Oyo, 6. Fullerene Plasma no Seishitsu to Oyo", Journal of Plasma and Fusion Research, 1999, Vol.75, No.8, pages 927 to 933	47 1,2,10,13, 17-20,24-30, 36-40,43,46, 51,52
X Y	HATAKEYAMA R., "Teijoteki Hoden Plasma no Gensho o Oyo", The Journal of the Japan Research Group of Electrical Discharges, 2002, Vol.45, No.4, pages 73 to 82	47 1,2,10,13, 17-20,24-30, 36-40,43,46, 51,52
Y	JP 09-082495 A (Toshiba Corp.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claims & US 5897713 A	17-19,36-38
Y	JP 11-345772 A (Sony Corp.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims (Family: none)	27
Y	JP 2002-335004 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Full text (Family: none)	51,52
A	HOIJIN HUANG et al., " ¹⁴ N@C ₆₀ formation in a nitrogen rf-plasma, 2002, CHEM.COMMUN., No.18, pages 2076 to 2077	48-50
A	B.PIETZAK et al., "Properties of endohedral N@C ₆₀ CARBON, 1998, Vol.36, Nos.5 to 6, pages 613 to 615	48-50
A	S. WATANABE et al., "Synthesis of endohedral ¹³³ Xe-fullerene by ion implantation", Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-Review, 2001, No.JAERI-Review 2001-039, pages 228 to 229	48-50
P,A	Koichi KOMATSU et al., "Naiho Fullerene no Yuki Gosei ni Idomu", Chemistry, 01 February, 2004 (01.02.04), Vol.59, No.2, pages 23 to 28	48-50

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C01B31/02, B82B3/00, H05H1/46		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C01B31/02, B82B3/00, H05H1/46		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JOIS, SCIENCE DIRECT		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	T. HIRATA, et al., The K ⁺ -C ₆₀ plasma for material processing, PLASMA SOURCES SCI. TECHNOL., 1996; Vol. 5, p. 288-292	47 1, 2, 10, 13, 17 -20, 24-30, 36-40, 43, 46, 51, 52 3-9, 11, 12, 14 -16, 21-23, 31 -35, 41, 42, 44, 45, 48-50
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	09. 07. 2004	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
		4G 3028

C (続き): 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	R. HATAKEYAMA, et al., Formation of alkali- and Si-endohedral fullerenes based on plasma technology, ELECTROCHEMICAL SOCIETY PROCEEDINGS, 2001, Vol. 2001-11, p. 341-348	47 1, 2, 10, 13, 17 -20, 24-30, 36-40, 43, 46, 51, 52
X Y	HATAKEYAMA R., et al., アーク放電による炭素クラスターの合成と応用, 6. フラワーレンプラズマの性質と応用, プラズマ・核融合学会誌, 1999, Vol. 75, No. 8 p. 927-933	47 1, 2, 10, 13, 17 -20, 24-30, 36-40, 43, 46, 51, 52
X Y	HATAKEYAMA R., 定常的放電プラズマの現象を応用, 放電研究, 2002, Vol. 45, No. 4, p. 73-82	47 1, 2, 10, 13, 17 -20, 24-30, 36-40, 43, 46, 51, 52
Y	JP 09-082495 A (株式会社東芝) 1997. 03. 28, 特許請求の範囲, & US 5897713 A	17-19, 36-38
Y	JP 11-345772 A (ソニー株式会社) 1999. 12. 14, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	27
Y	JP 2002-335004 A (大阪瓦斯株式会社) 2002. 11. 22, 全文, (ファミリーなし)	51, 52
A	HOIJIN HUANG, et al., $^{14}\text{N@C}_{60}$ formation in a nitrogen rf-plasma, 2002, CHEM. COMMUN., No. 18, p. 2076-2077	48-50
A	B. PIETZAK, et al., Properties of endohedral N@C_{60} CARBON, 1998, Vol. 36, No. 5-6, p. 613-615	48-50
A	S. WATANABE, et al., Synthesis of endohedral ^{133}Xe -fullerene by ion implantation, 日本原子力研究所JAERI-Review, 2001, No. JAERI-Review 2001-039, p. 228-229	48-50
P A	KOMATSU KOICHI, et al., 内包フラーレンの有機合成に挑む, 化学, 2004. 02. 01, Vol. 59, No. 2, p. 23-28	48-50